



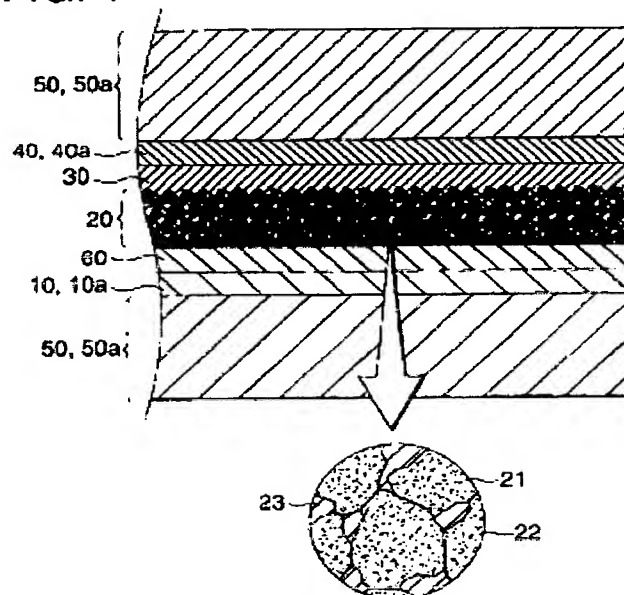
BEST AVAILABLE COPY

SEMICONDUCTOR FINE PARTICLES, PHOTOELECTRIC TRANSDUCER AND PHOTOELECTRIC CELL**Publication number:** JP2001266963**Publication date:** 2001-09-28**Inventor:** MIYASAKA TSUTOMU**Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD**Classification:****- international:** H01G9/20; H01L51/30; H01G9/20; H01L51/05; (IPC1-7):
H01M14/00; H01L31/04**- european:** H01G9/20D; H01G9/20D2**Application number:** JP20000084511 20000324**Priority number(s):** JP20000084511 20000324**Also published as:** EP1137022 (A)
 EP1137022 (A)

Report a data error he

Abstract of JP2001266963

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dye-sensitization type photoelectric transducer in which an energy conversion efficiency is improved especially in open circuit photovoltaic power. **SOLUTION:** This is the photoelectric transducer consisting of an electrode carrying semiconductor fine particles, a charge-transfer layer and a counter electrode, characterized in that the semiconductor fine particles are adsorbed of pigments, and that pigments are adsorbed in the existence of anionic organic sulfonic acid derivatives in a process of pigment adsorption to the fine particles.

FIG. 1

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-266963

(P2001-266963A)

(43) 公開日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード (参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| H 0 1 M 14/00 | | H 0 1 M 14/00 | P 5 F 0 5 1 |
| H 0 1 L 31/04 | | H 0 1 L 31/04 | Z 5 H 0 3 2 |

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2000-84511 (P2000-84511)

(22) 出願日 平成12年3月24日 (2000.3.24)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 宮坂 力

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

Fターム (参考) 5F051 AA14 CB30

5H032 AA06 AS16 CC17 EED4 EE16

EE17 EE20

(54) 【発明の名称】 半導体微粒子、光電変換素子および光電池

(57) 【要約】

【課題】 エネルギー変換効率とくに開回路光起電力の改善された色素増感型光電変換素子を提供する。

【解決手段】 色素を吸着させた半導体微粒子であり、該微粒子への色素吸着の工程において、アニオン性の有機スルホン酸誘導体の存在下で色素吸着させたことを特徴とする半導体微粒子を担持した電極と電荷移動層と対極によって構成される光電変換素子。

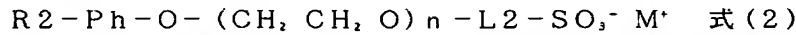
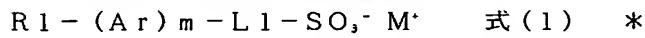
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 色素を吸着させた半導体微粒子であり、該微粒子への色素吸着の工程において、アニオン性の有機スルホン酸誘導体の存在下で色素吸着させたことを特徴とする半導体微粒子。

【請求項 2】 上記アニオン性の有機スルホン酸誘導体と色素とを含む溶液を用いて色素吸着させたことを特徴とする請求項 1 に記載の半導体微粒子。

【請求項 3】 前記アニオン性の有機スルホン酸誘導体を半導体微粒子に吸着させた後に、色素吸着させたことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の半導体微粒子。

【請求項 4】 前記アニオン性の有機スルホン酸誘導体が下記一般式 (1) で示されることを特徴とする請求項 1、2 または 3 に記載の半導体微粒子。



式中、R2 は直鎖または分岐のアルキル基を表し、Ph はフェニレン基を表し、n は 0~50 であり、L2 は単結合、置換もしくは無置換の、アルキレン基またはアルキレンオキシ基、M⁺ はカチオンを表す。

【請求項 7】 M⁺ がアルカリ金属イオンである請求項 4、5 または 6 に記載の半導体微粒子。

【請求項 8】 前記色素が有機金属錯体、フタロシアニン系、ポルフィリン系、およびポリメチン系の色素から選ばれる 1 種以上の色素であることを特徴とする請求項 1~7 のいずれかに記載の半導体微粒子。

【請求項 9】 前記色素が有機金属錯体であることを特徴とする請求項 1~8 のいずれかに記載の半導体微粒子。

【請求項 10】 前記半導体微粒子が TiO₂、TiSrO₃、ZnO、WO₃、Nb₂O₅ および SnO₂ から選ばれる金属酸化物の 1 種以上であることを特徴とする請求項 1~9 のいずれかに記載の半導体微粒子。

【請求項 11】 請求項 1~10 のいずれかに記載の半導体微粒子を担持した電極と電荷移動層と対極によって構成される光電変換素子。

【請求項 12】 前記電荷移動層が熔融塩電解質を含むことを特徴とする請求項 11 に記載の光電変換素子。

【請求項 13】 前記電荷移動層が、イミダゾリウム塩を主体とし揮発性成分を含まない室温熔融塩電解質であることを特徴とする請求項 11 または 12 に記載の光電変換素子。

【請求項 14】 請求項 11~13 のいずれかに記載の光電変換素子を用いた光電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は色素により増感された半導体微粒子に関する。さらにはこの半導体を電極に用いた光電変換素子およびこれを用いた光電池に関する。

【0002】

* 式中、R1 は水素原子または置換もしくは無置換のアルキル基を表し、Ar は置換もしくは無置換のアリーレン基を表し、m は 0 または 1 であり、L1 は単結合または 2 価の連結基を表し、M⁺ はカチオンを表す。但し、R1 は水素原子で、m が 0 で、かつ、L1 が単結合であることはない。

【請求項 5】 L1 が置換または無置換のアルキレン基、-O- またはこれらの組合せからなる 2 価の連結基であることを特徴とする請求項 4 に記載の半導体微粒子。

【請求項 6】 前記アニオン性の有機スルホン酸誘導体が下記一般式 (2) で示されるオキシアルキレン系スルホン酸誘導体であることを特徴とする請求項 1、2 または 3 に記載の半導体微粒子。

【従来の技術】 色素増感半導体は電気化学的光エネルギー変換の手段として 1970 年代に基礎が確立した (H. Gerischer, Photochem. Photobiol., 16 巻, p243-260, 1972 年)。その後、色素吸着薄膜を電極に用いる増感方法に発展し (T. Miyasaka, et al., Nature, 277 巻, p638-640, 1979 年, 同, 表面, 19 巻, p532-541, 1981 年)、さらに半導体に吸着表面積の大きい微粒子凝集体を用いて集光効率の大幅改善が図られ、湿式の太陽電池として用いるレベルに向上した。とくに、色素増感酸化チタン半導体の微粒子の多孔質凝集層を電極に用いて得られる湿式太陽電池は、太陽光エネルギー変換効率と低コスト化の点でアモルファスシリコン太陽電池を凌駕することが期待される。これらの基幹技術は、Nature, 353 巻, p737-740, 1991 年および米国特許 4927721 号、同 5350644 号、特開平 5-504023 等によって開示されている。これらの湿式太陽電池の太陽エネルギー変換効率を今後さらに改善する目的では、光電流量子効率 (あるいは光電流密度 J_{sc}) と開回路光起電力 (V_{oc}) の向上が重要である。この目的のために、半導体材料の側の改善としてたとえば、J. Phys. Chem. B, 103 巻, p9238-9332, 1999 年には、エネルギー準位の高いチタン酸ストロンチウムを用い、V_{oc} を高める効果が示されているが、V_{oc} を高めた一方で J_{sc} が低下し最終的な効率向上に至っていない。一方、色素材料側の改良として、Chem. Commun., p1705-1706, 1997 年には吸収波長領域を 920 nm まで広げた Ru 錯体系ブラック色素を添加剤 (ケノデオキシコール酸) の存在下で用いて光利用率の拡大により、J_{sc} を増加させる技術が示されているが、他方で V_{oc} などが目減りする結果、効率を改善するには至っていない。このように湿式光電池の 1 つの問題は、光電変換の量子効率を反映する光電流密度 J_{sc} と電子-正孔の電荷分離のエネルギー獲得を反映する V_{oc} が互いに折り合いの関係になり、これらの同時改良が難しい点である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、エネルギー変換効率とくに開回路光起電力の改善された色素増感型光電変換素子および光電池を提供することである。

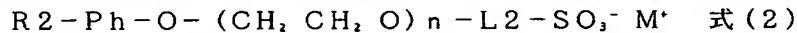
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は本発明を特定する下記の事項およびその好ましい態様により達成された。

(1) 色素を吸着させた半導体微粒子であり、該微粒子への色素吸着の工程において、アニオン性の有機スルホン酸誘導体の存在下で色素吸着させたことを特徴とする半導体微粒子。

(2) 上記アニオン性の有機スルホン酸誘導体と色素とを含む溶液を用いて色素吸着させたことを特徴とする(1)に記載の半導体微粒子。

(3) 前記アニオン性の有機スルホン酸誘導体を半導体微粒子に吸着させた後に、色素吸着させたことを特徴する



式中、R2は直鎖または分岐のアルキル基を表し、Phはフェニレン基を表し、nは0~50であり、L2は単結合、置換もしくは無置換の、アルキレン基またはアルキレンオキシ基、M⁺はカチオンを表す。

(7) M⁺がアルカリ金属イオンである(4)、

(5)または(6)に記載の半導体微粒子。

(8) 前記色素が有機金属錯体、フタロシアニン系、ポルフィリン系、およびポリメチン系の色素から選ばれる1種以上の色素であることを特徴とする(1)~

(7)のいずれかに記載の半導体微粒子。

(9) 前記色素が有機金属錯体であることを特徴とする(1)~(8)のいずれかに記載の半導体微粒子。

(10) 前記半導体微粒子がTiO₂、TiSrO₃、ZnO、WO₃、Nb₂O₅、およびSnO₂から選ばれる金属酸化物の1種以上であることを特徴とする(1)~(9)のいずれかに記載の半導体微粒子。

(11) (1)~(10)のいずれかに記載の半導体微粒子を担持した電極と電荷移動層と対極によって構成される光電変換素子。

(12) 前記電荷移動層が溶融塩電解質を含むことを特徴とする(11)に記載の光電変換素子。

(13) 前記電荷移動層が、イミダゾリウム塩を主体とし揮発性成分を含まない室温溶融塩電解質である(11)または(12)に記載の光電変換素子。

(14) (11)~(13)のいずれかに記載の光電変換素子を用いた光電池。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の光電変換素子の構成と材料について詳述する。本発明で、素子の感光層を構成する色素で増感された半導体とは、半導体表面に色素が吸着し該色素の光励起下で一方に電流が整流された電気

*とする(1)または(2)に記載の半導体微粒子。

(4) 前記アニオン性の有機スルホン酸誘導体が下記一般式(1)で示されることを特徴とする(1)、

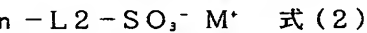
(2)または(3)に記載の半導体微粒子。



式中、R1は水素原子または置換もしくは無置換のアルキル基を表し、Arは置換もしくは無置換のアリーレン基を表し、mは0または1であり、L1は単結合または2価の連結基を表し、M⁺はカチオンを表す。但し、R1は水素原子で、mが0で、かつ、L1が単結合であることはない。

(5) L1が置換または無置換のアルキレン基、-O-またはこれらの組合せからなる2価の連結基であることを特徴とする(4)に記載の半導体微粒子。

(6) 前記アニオン性の有機スルホン酸誘導体が下記一般式(2)で示されるオキシアルキレン系スルホン酸誘導体であることを特徴とする(1)、(2)または(3)に記載の半導体微粒子。



伝導性を生じる半導体電極を意味する。その例は半導体電極と電解液との電気化学界面を利用した色素増感であり、本発明の電荷輸送層としてイオン導電性の電解質を用いた場合がこれに相当する。このような色素増感半導体を用いた光電変換系は光電気化学電池(photoelectrochemical cell)の1種として特徴づけられる。色素により増感されたn型半導体は光アノード、色素により増感されたp型半導体は光カソードとなって、電流の流れが一方に制御された光電流(アノード光電流もしくはカソード光電流)を生じる。光アノードを用いた感光層に入射した光は半導体上に吸着した色素を励起する。励起状態の色素はエネルギーの高い励起電子をn型半導体の粒子群の伝導帯に注入し、伝導帯電子は半導体の表面からバルクに移行し半導体を担持する導電性支持体(あるいは導電性層)に到達する。電子注入した後の色素分子は電子の欠損した酸化体ラジカルとなるが、色素と接する電荷輸送材料中の電子供与体(電解液においてはイオン性還元剤)によって電子的に還元され速やかに再生される。導電性支持体が受け取った電子は外部回路を通り対極に移行する。このとき、光励起下で発生する電流が外部回路で光電流として観測される。また、色素が吸着したp型半導体の光カソードにおいては、色素の励起によって励起電子が電荷輸送層中の電子受容体に渡され、一方、色素の酸化体(正孔)はp型半導体の価電子帯に注入され半導体バルクに移行し、結果として、外部回路では光アノードの場合とは逆方向に整流された光電流が観測される。

【0006】本発明の光電変換素子は、好ましくは図1に示すように、導電層10、下塗り層60、感光層20、電荷移動層30、対極導電層40の順に積層し、前記感光層20を色素22によって増感された半導体微粒子21と当該半導体

微粒子21の間の空隙に浸透した電荷輸送材料23とから構成する。電荷輸送材料23は、電荷移動層30に用いる材料と同じ成分からなる。また光電変換素子に強度を付与するため、導電層10側および／または対極導電層40側に、基板50を設けてもよい。以下本発明では、導電層10および任意で設ける基板50からなる層を「導電性支持体」、対極導電層40および任意で設ける基板50からなる層を「対極」と呼ぶ。この光電変換素子を外部回路に接続して仕事をさせるようにしたものが光電池である。なお、図1中の導電層10、対極導電層40、基板50は、それぞれ透明導電層10a、透明対極導電層40a、透明基板50aであっても良い。

【0007】図1に示す本発明の光電変換素子において、半導体としてn型半導体電極を用いた場合は、色素22により増感された半導体微粒子21を含む感光層20に入射した光は色素22等を励起し、色素22等の励起電子が半導体微粒子21に渡され、さらに拡散により導電層10に到達する。このとき色素22等の分子は酸化体となっている。光電池においては、導電層10中の電子が外部回路で仕事をしながら対極導電層40および電荷移動層30を経て色素22等の酸化体に戻り、色素22が再生する。感光層20は負極として働く。それぞれの層の境界（例えば導電層10と感光層20との境界、感光層20と電荷移動層30との境界、電荷移動層30と対極導電層40との境界等）では、各層の構成成分同士が相互に拡散混合していてもよい。以下各層について詳細に説明する。

【0008】つぎに、上記の構成中の各素材とその製法について具体的に説明する。

(A)導電性支持体

導電性支持体は、(1)導電層の単層、または(2)導電層および基板の2層からなる。強度や密封性が十分に保たれるような導電層を使用すれば、基板は必ずしも必要でない。

(1)の場合、導電層として金属のように十分な強度が得られ、かつ導電性があるものを用いる。

(2)の場合、感光層側に導電剤を含む導電層を有する基板を使用することができる。好ましい導電剤としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、または導電性金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーブしたもの等）が挙げられる。導電層の厚さは0.02～10μm程度が好ましい。

【0009】導電性支持体は表面抵抗が低い程良い。好ましい表面抵抗の範囲は100Ω/□以下であり、さらに好ましくは40Ω/□以下である。表面抵抗の下限には特に制限はないが、通常0.1Ω/□程度である。導電性支持体側から光を照射する場合には、導電性支持体は実質的に透明であるのが好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であるのが好ましく、70%以上が特に好ましい。

【0010】透明導電性支持体としては、ガラスまたはプラスチック等の透明基板の表面に導電性金属酸化物からなる透明導電層を塗布または蒸着等により形成したものが好ましい。なかでもフッ素をドーピングした二酸化スズからなる導電層を低コストのソーダ石灰フロートガラスでできた透明基板上に堆積した導電性ガラスが好ましい。また低コストでフレキシブルな光電変換素子または太陽電池とするには、透明ポリマーフィルムに導電層を設けたものを用いるのがよい。透明ポリマーフィルムの材料としては、テトラアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、シンジオタクチックポリステレン（SPS）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート（PAR）、ポリスルホン（PSF）、ポリエステルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、環状ポリオレフィン、ブROM化フェノキシ等がある。十分な透明性を確保するために、導電性金属酸化物の塗布量はガラスまたはプラスチックの支持体1㎡当たり0.01～100gとするのが好ましい。

【0011】透明導電性支持体の抵抗を下げる目的で金属リードを設けることが好ましい。金属リードの材質はアルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケル等の金属が好ましく、特にアルミニウムおよび銀が好ましい。金属リードは透明基板に蒸着、スパッタリング等で設置し、その上にフッ素をドーブした酸化スズ、またはITO膜からなる透明導電層を設けるのが好ましい。また透明導電層を透明基板に設けた後、透明導電層上に金属リードを設置するのも好ましい。金属リード設置による入射光量の低下は好ましくは10%以内、より好ましくは1～5%とする。

【0012】(B)感光層

(1)半導体材料およびその微粒子材料

本発明で用いる半導体材料は、その固有光吸収域の光で励起された場合に電気伝導性を生じる材料であり、エネルギー準位として価電子帯と伝導帯を有し、バンドギャップに相当する波長の光で励起すると伝導帯電子と価電子帯正孔を生じる。このときn型半導体では伝導帯の電子がキャリアー、p型半導体では価電子帯の正孔がキャリアーとなって移動し電気伝導性を生じる。好ましい半導体は伝導に関わるキャリアーの濃度が $10^{14} \sim 10^{20}$ 個/cm³の範囲の半導体である。本発明に関わるこのような半導体電極の色素増感機構は、本多健一、藤嶋昭、化学総説No7、p77（1976）、渡辺正、滝澤卓朗、本多健一、触媒、20、p370（1978）に詳解されている。

【0013】半導体としては、n型半導体が好ましい。具体的には、シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体、III-V系化合物半導体、金属のカルコゲニド（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）、またはペロブスカイト構造を有する化合物（例えばチタン酸ストロンチウ

ム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等)等を使用することができる。

【0014】好ましい金属のカルコゲニドとして、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タンゲステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、またはタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモンまたはビスマスの硫化物、カドミウムまたは鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウムヒ素または銅-インジウムのセレン化物、銅-インジウムの硫化物等が挙げられる。

【0015】本発明に用いる半導体の好ましい具体例は、Si、TiO₂、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、ZnO、Nb₂O₅、CdS、ZnS、PbS、Bi₂S₃、CdSe、CdTe、GaP、InP、GaAs、CuInS₂、CuInSe₂等であり、より好ましくはTiO₂、ZnO、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、Nb₂O₅、CdS、PbS、CdSe、InP、GaAs、CuInS₂またはCuInSe₂であり、特に好ましくはTiO₂、ZnO、SnO₂、WO₃、TiSrO₃またはNb₂O₅であり、最も好ましくはTiO₂である。

【0016】またp型の半導体を用いる場合は、Cu₂O、CuI、GaP、GaAs、NiO、CoO、FeO、GaP、Cr₂O₃、SnS、Bi₂O₃、MoO₃、Si、Geなどが好ましい。

【0017】本発明に用いる半導体は単結晶でも多結晶でもよいが、製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイム等の観点からは多結晶が好ましく、半導体微粒子からなる多孔質膜が特に好ましい。半導体微粒子の粒径は一般にnm~μmのオーダーであるが、投影面積を円に換算したときの直径から求めた一次粒子の平均粒径は5~200nmであるのが好ましく、8~100nmがより好ましい。また分散液中の半導体微粒子(二次粒子)の平均粒径は0.01~100 μmが好ましい。粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよく、この場合小さい粒子の平均サイズは5nm以下であるのが好ましい。入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒径の大きな、例えば300nm程度の半導体粒子を混合してもよい。

【0018】半導体微粒子の作製法としては、作花済夫の「ゾルーゲル法の科学」アグネ承風社(1998年)、技術情報協会の「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術」(1995年)等に記載のゾルーゲル法、杉本忠夫の「新合成法ゲル-ゾル法による単分散粒子の合成とサイズ形態制御」、まてりあ、第35巻、第9号、1012~1018頁(1996年)に記載のゲル-ゾル法が好ましい。またDecussa社が開発した塩化物を酸水素塩中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましい。半導体微粒子が酸化チタンの場合、上記ゾルーゲル法、ゲル-ゾル法、塩化物の酸水素塩中で高温加水分解法はいずれも

好ましいが、さらに清野学の「酸化チタン 物性と応用技術」技報堂出版(1997年)に記載の硫酸法および塩素法を用いることもできる。さらにゾルーゲル法として、バーブラのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー、第80巻、第12号、3157~3171頁(1997年)に記載の方法や、バーンサイドらのケミストリー・オブ・マテリアルズ、第10巻、第9号、2419~2425頁に記載の方法も好ましい。

【0019】(2)半導体微粒子層の形成

半導体微粒子を導電性支持体上に塗布するには、通常、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法の他に、前述のゾルーゲル法等を使用する。光電変換素子の量産化、半導体微粒子液の物性、導電性支持体の融通性等を考慮した場合、湿式の製膜方法が比較的有利である。湿式の製膜方法としては、塗布法、印刷法が代表的である。塗布方法としては、アプリケーション系としてローラ法、ディップ法等、メータリング系としてエアナイフ法、ブレード法等、またアプリケーションとメータリングを同一部分にできるものとして、特公昭58-4589号に開示されているワイヤーバー法、米国特許112681294号、同112761419号、同2761791号等に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法等が好ましい。また汎用機としてスピン法やスプレー法も好ましい。

【0020】半導体微粒子の層は単層に限らず、粒径の違った半導体微粒子の分散液を多層塗布したり、種類が異なる半導体微粒子(あるいは異なるバインダー、添加剤)を含有する塗布層を多層塗布したりすることもできる。一度の塗布で膜厚が不足の場合にも多層塗布は有効である。多層塗布には、エクストルージョン法またはスライドホッパー法が適している。また多層塗布をする場合は同時に多層を塗布しても良く、数回から十数回順次重ね塗りしてもよい。さらに順次重ね塗りであればスクリーン印刷法も好ましく使用できる。

【0021】一般に半導体微粒子層の厚さ(感光層の厚さと同じ)が厚くなるほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため、光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、半導体微粒子層の好ましい厚さは0.1~100 μmである。太陽電池に用いる場合、半導体微粒子層の厚さは1~30 μmが好ましく、2~25 μmがより好ましい。半導体微粒子の支持体1m²当たり塗布量は0.5~400gが好ましく、5~100gがより好ましい。

【0022】上記の半導体微粒子を導電性支持体上に塗布した後で半導体微粒子同士を電子的に接触させるとともに、塗膜強度の向上や支持体との密着性を向上させるために、加熱処理するのが好ましい。好ましい加熱温度の範囲は40℃以上700℃以下であり、より好ましくは100℃以上600℃以下である。また加熱時間は10分~10時間程度である。ポリマーフィルムのように融点や軟化点

の低い支持体を用いる場合は、熱処理温度はできる限り低温であるのが好ましい。低温化は、先に述べた5nm以下の小さい半導体微粒子の併用や鉍酸の存在下での加熱処理等により可能となる。

【0023】半導体微粒子層は、色素の吸着量を増やす目的で表面積が大きいことが好ましく、表面積が層の投影面積に対して与える比(roughness factor)10倍以上であるのが好ましく、さらに100倍以上であるのが好ましい。この上限は特に制限はないが、通常1000倍程度である。

【0024】(3) 色素

感光層の半導体微粒子は、この表面に吸着する色素によって増感される。増感色素としては、半導体を分光増感しうるものならばいずれの色素も用いることができる。光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換効率を上げるため、二種類以上の色素を混合することができる。また目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように、混合する色素とその割合を選ぶことができる。本発明で用いる増感色素のなかで好ましい色素は、光電子移動反応活性、光耐久性、光化学的安定性の点から、有機金属錯体色素、フタロシアニン系、ポルフィリン系、またはポリメチン系(特にメロシアニン系)の色素である。なかでも、Ru錯体に代表される金属錯体色素が特に好ましい。

【0025】こうした色素は半導体微粒子の表面に対する適当な結合基(interlocking group)を有しているのが好ましい。好ましい結合基としては、COOH基、OH基、SO₃H基、シアノ基、-P(O)(OH)₂基、-OP(O)(OH)₂基、ま

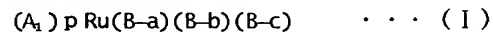
たはオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレートおよびα-ケトエノレートのようなπ伝導性を有するキレート化基が挙げられる。なかでもCOOH基、-P(O)(OH)₂基、-OP(O)(OH)₂基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。またポリメチン色素の場合、メチン鎖がスクアリリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。

10 【0026】以下、感光層に用いる好ましい色素を具体的に説明する。

(a)有機金属錯体色素

色素が金属錯体色素である場合、金属原子はルテニウムRuであるのが好ましい。ルテニウム錯体色素としては、例えば米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特表平10-504512号、世界特許98/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

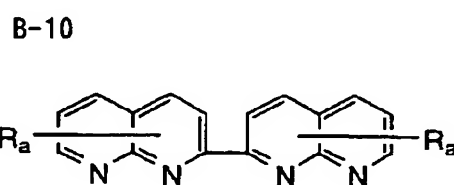
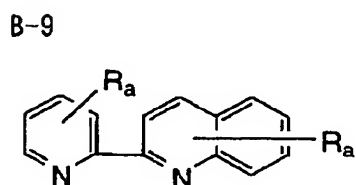
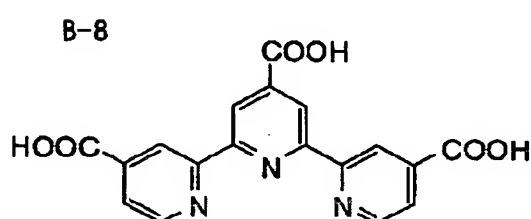
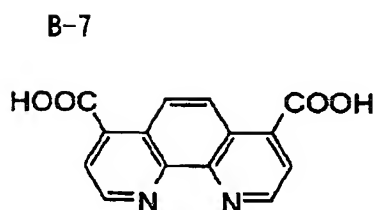
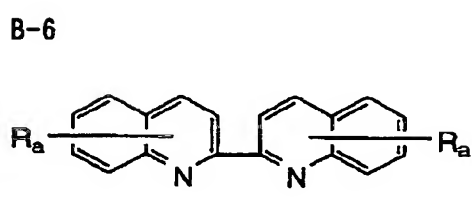
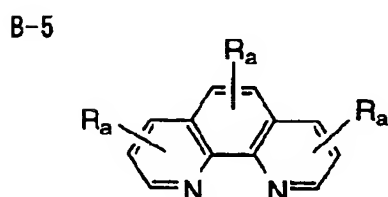
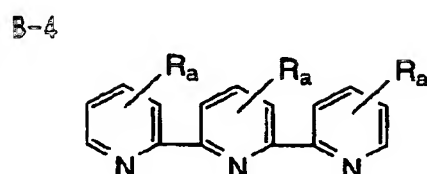
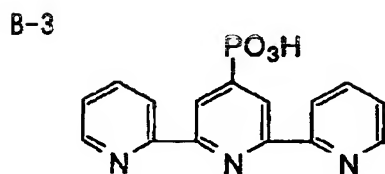
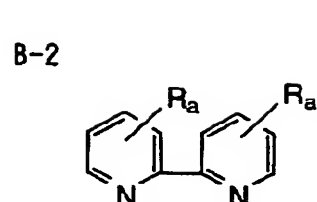
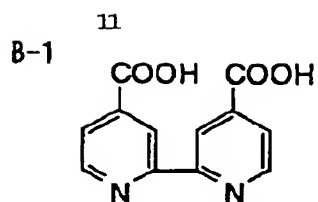
20 【0027】さらに本発明で用いるルテニウム錯体色素は下記一般式(Ⅰ)：



により表されるのが好ましい。一般式(Ⅰ)中、A_iはCl、SCN、H₂O、Br、I、CN、NCOおよびSeCNからなる群から選ばれた配位子を表し、pは0～3の整数である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立に下記式B-1～B-10：

【0028】

【化1】



【0029】（ただし、R_aは水素原子または置換基を表し、置換基としてはたとえば、ハロゲン原子、炭素原子数1～12の置換または無置換のアルキル基、炭素原子数7～12の置換または無置換のアラルキル基、あるいは炭素原子数6～12の置換または無置換のアリール基、カルボン酸基、リン酸基（これらの酸基は塩を形成していてもよい）が挙げられ、アルキル基およびアラルキル基のアルキル部分は直鎖状でも分岐状でもよく、またアリール基およびアラルキル基のアリール部分は単環でも多

環（縮合環、環集合）でもよい。）により表される化合物から選ばれた有機配位子を表す。B-a、B-b および B-c は同一でも異なってもよいし、いずれか1つまたは2つでもよい。

【0030】有機金属錯体色素の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0031】

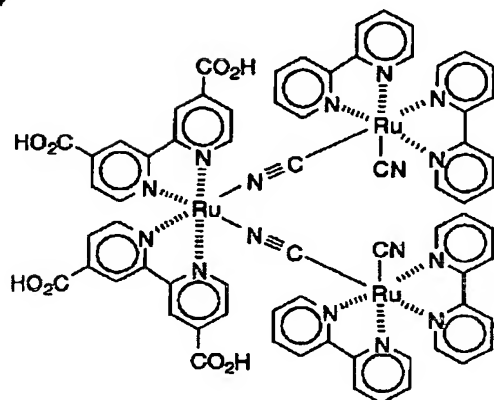
【化2】

| 13 | | | 14 | | | |
|------|----------------|---|-----|-----|-----|----------------|
| No. | A ₁ | p | B-a | B-b | B-c | R _n |
| R-1 | SCN | 2 | B-1 | B-1 | — | — |
| R-2 | CN | 2 | B-1 | B-1 | — | — |
| R-3 | Cl | 2 | B-1 | B-1 | — | — |
| R-4 | CN | 2 | B-7 | B-7 | — | — |
| R-5 | SCN | 2 | B-7 | B-7 | — | — |
| R-6 | SCN | 2 | B-1 | B-2 | — | H |
| R-7 | SCN | 1 | B-1 | B-3 | — | — |
| R-8 | Cl | 1 | B-1 | B-4 | — | H |
| R-9 | I | 2 | B-1 | B-5 | — | H |
| R-10 | SCN | 3 | B-8 | — | — | — |
| R-11 | CN | 3 | B-8 | — | — | — |
| R-12 | SCN | 1 | B-8 | B-2 | — | H |
| R-13 | — | 0 | B-1 | B-1 | B-1 | — |

[0032]

[化3]

R-14

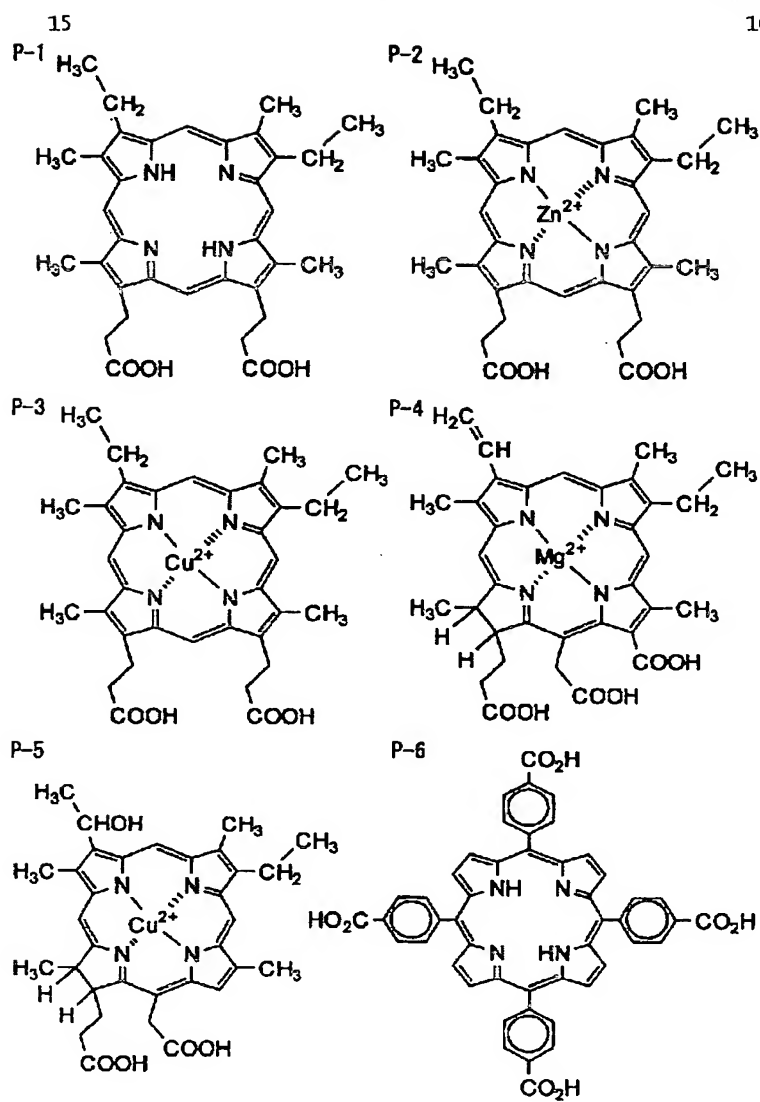


20

[0033]

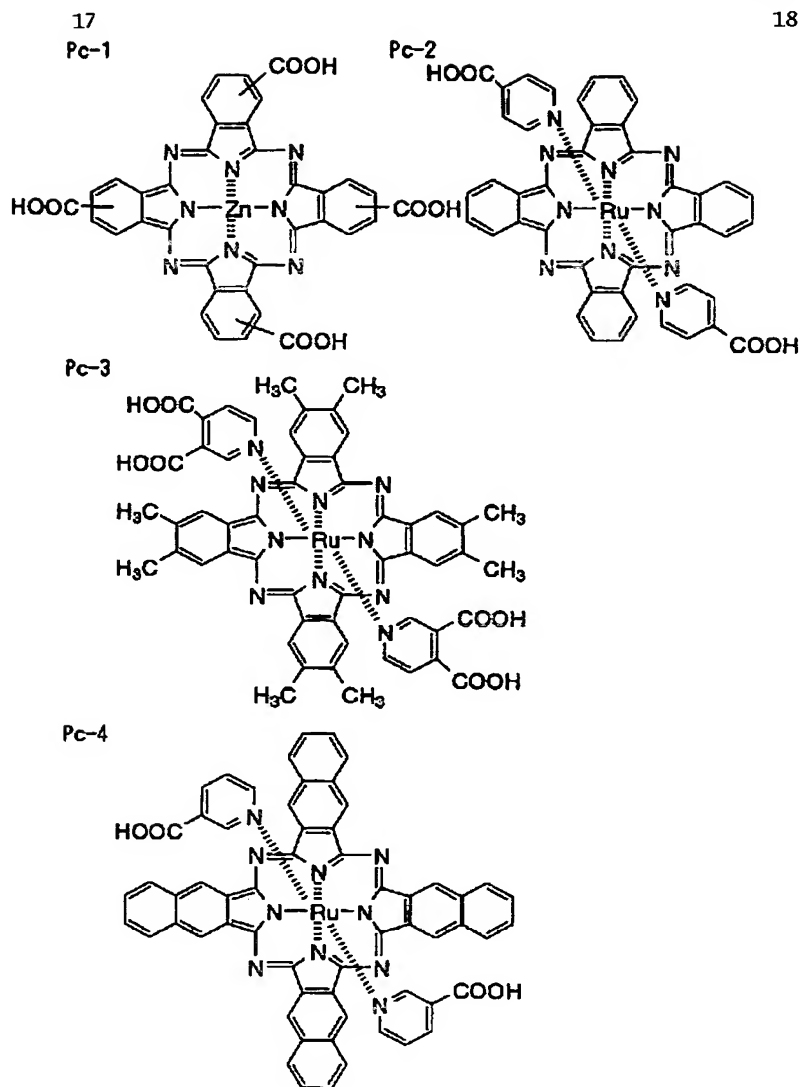
[化4]

30



[0034]

[化5]

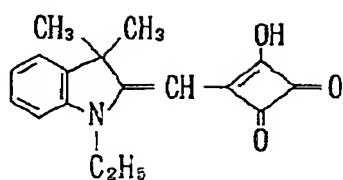


【0035】(b)ポリメチン色素本発明で好ましく用いられるポリメチン色素は、特開平11-35836号、特開平11-158395号、特開平11-163378号、特開平11-214730号、特開平11-214731号、欧州特許892411号および同911841号の各明細書に記載の色素である。これらの色素の合成法については、エフ・エム・ハーマー(F.M.Hamer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compound 40 s)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「ヘテロ素サイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・複素サイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistr

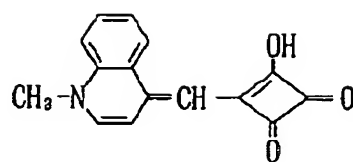
y)」、第18章、第14節、第482から515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッド・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd.Ed.vol.IV, part B, 1977刊、第15章、第369から422頁、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・リンク(Elsevier Science Publishing Company Inc.)社刊、ニューヨーク、英国特許第1,077,611号、Ukrainski i Khimicheskii Zhurnal, 第40巻、第3号、253~258頁、Dyes and Pigments, 第21巻、227~234頁およびこれらの文献に引用された文献などに記載されている。

【0036】

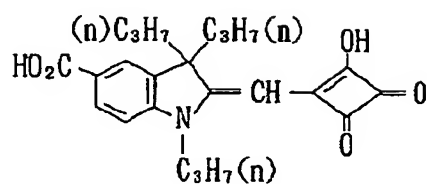
【化6】

M-1¹⁹

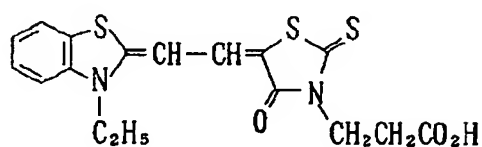
M-2



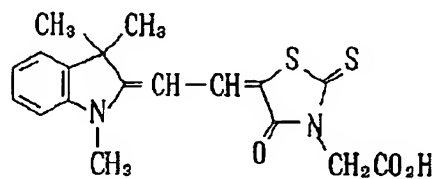
M-3



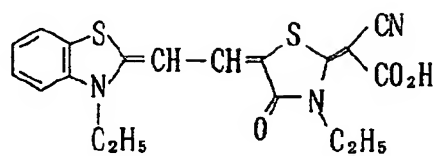
M-4



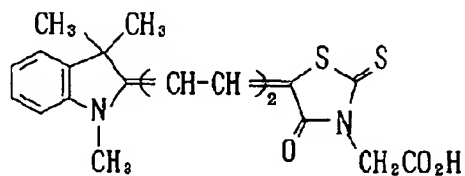
M-5



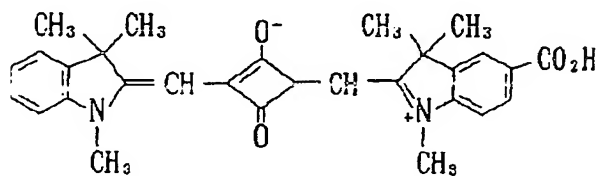
M-6



M-7

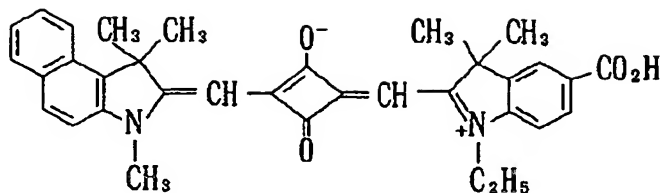


M-8

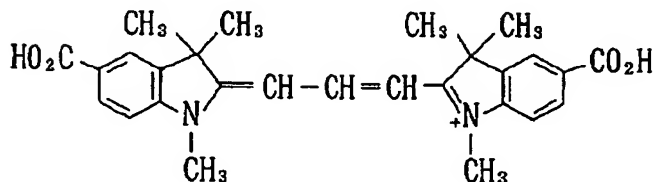


[0037]

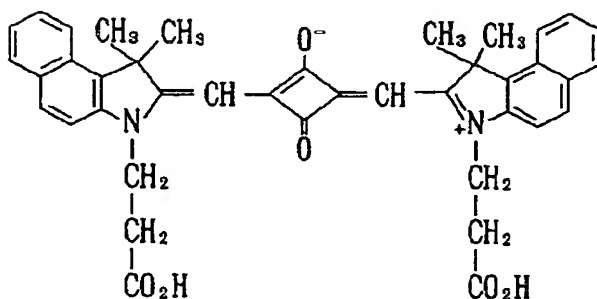
[化7]

21
M-9

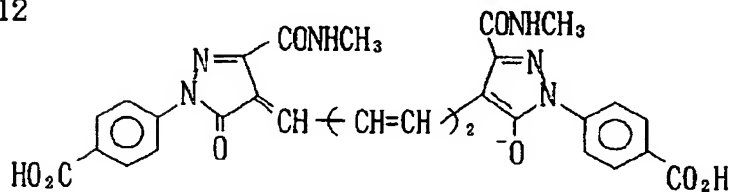
M-10



M-11



M-12



【0038】(4) 半導体微粒子への色素の吸着
半導体微粒子に色素を吸着させるには、色素の溶液中に良く乾燥した半導体微粒子層を有する導電性支持体を浸漬するか、色素の溶液を半導体微粒子層に塗布する方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法等が使用可能である。浸漬法の場合、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記載されているように加熱還流して行ってもよい。また後者の塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法等がある。色素を溶解する溶媒として好ましいのは、例えば、アルコール類（メタノール、エタノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール等）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等）、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素（シクロロメタン、シクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等）、エーテル類（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、ジメチルスルホキシド、アミド類（N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド等）、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、炭酸エステル類（炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等）、ケトン類（アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等）、炭化水素（ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等）やこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0039】本発明は、半導体微粒子への色素吸着の工程において、アニオン性の有機スルホン酸誘導体の存在下で色素を吸着させることを特徴とする。本発明にしたがってアニオン性の有機スルホン酸誘導体の存在下で色素を吸着させることにより、色素分子の吸着溶液内での凝集、色素分子の半導体微粒子表面での凝集が原因となる励起エネルギーの散逸を抑制し、色素増感効率の低下を抑制して光エネルギー変換効率の改善を図ることが可能となる。この目的で行われる吸着工程としては、アニオン性の有機スルホン酸誘導体を含む色素溶液を吸着液として用い、該吸着液を半導体微粒子塗布層に上述の浸

40

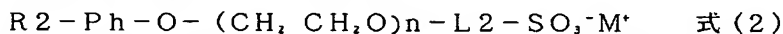
50

漬法、塗布法などの方法によって接触させる工程が好ましい。また、アニオン性の有機スルホン酸誘導体があらかじめ吸着した半導体微粒子層に対して第2段階として色素を上述の浸漬法、塗布法などによって吸着させる工程も同様に有用である。

【0040】本発明で用いるアニオン性の有機スルホン酸誘導体として好ましい種類のものは下記一般(1)式で示される誘導体である。



式中、R1は水素原子または置換もしくは無置換のアルキル基を表し、Arは置換もしくは無置換のアリーレン基を表し、mは0または1であり、L1は単結合または2価の連結基を表し、M⁺はカチオンを表す。但し、R1は水素原子で、mが0で、かつ、L1が単結合であることはない。R1のアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、C数は1~20であるのが好ましい。Arのアリーレンとしては、C数6~20が好ましく、フェニレン、ナフチレンなどが挙げられる。R1およびArが有してもよい好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I等)、シアノ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基等)、アリーロキシ基(フェノキシ基等)、アルキルチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(エトキシカルボニル基等)、炭酸エステル基(エトキシカル*



式中、R2は直鎖または分岐のアルキル基を表し、Phはフェニレン基を表し、nは0~50の整数であり、L2は単結合あるいは置換または無置換のアルキレン基またはアルキレンオキシ基、M⁺は式(1)と同義である。R2は、好ましくはC数1~20である。Phのフェニレンは、1,2-フェニレン、1,3-フェニレン、1,4-フェニレンのいずれでもよいが、1,4-フェニレンが好ましい。フェニレン基は置換基を有していてもよく、置換基としては上記Arの置換基として挙げたものを用いることができる。nは、好ましくは、1

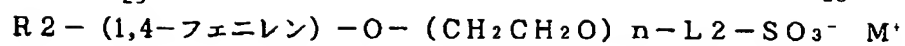
*ボニルオキシ基等)、アシル基(アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシルオキシ基(アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等)、ホスホニル基(ジエチルホスホニル基等)、アミド基(アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基(N,N-ジメチルカルバモイル基等)、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、アリール基(フェニル基、トルイル基等)、複素環基(ピリジル基、イミダゾリル基、フラニル基等)、アルケニル基(ビニル基、1-プロペニル基等)等が挙げられる。R1としては直鎖または分岐のアルキル基が好ましい。Arとしてはフェニレンが特に好ましい。L1は、置換または無置換のアルキレン基、-O-またはこれらの組合せからなる2価の連結基であることが好ましく、特に-O-アルキレン基が好ましい。M⁺は、アルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンが好ましく、NaイオンまたはKイオンが特に好ましい。一般式(1)は、さらに下記一般式(2)で示されるアルキルフェノールのオキシエチレン系のスルホン酸誘導体であることが好ましい。

~30であり、さらに好ましくは1~20である。L2は、好ましくは、単結合、C数1~10のアルキレン基またはC数1~10のアルキレンオキシ基であり、さらに好ましくは、単結合、C数1~6のアルキレン基またはC数1~6のアルキレンオキシ基である。

【0041】以下に本発明の好ましい有機スルホン酸誘導体の具体例を示す。

【0042】

【化8】

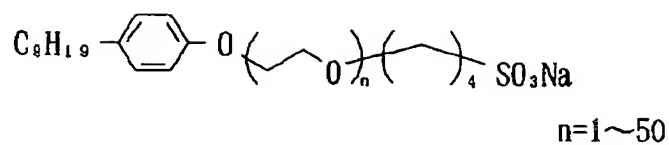


| 化合物番号 | R2 | n | L2 | M |
|-------|----------------------------------|----|---|----|
| S-1 | t-C ₈ H ₁₇ | 1 | - | Na |
| S-2 | C ₉ H ₁₉ | 1 | - | Na |
| S-3 | t-C ₈ H ₁₇ | 2 | CH ₂ CH ₂ | Na |
| S-4 | C ₉ H ₁₉ | 2 | CH ₂ CH ₂ | Na |
| S-5 | t-C ₈ H ₁₇ | 3 | CH ₂ CH ₂ O | Na |
| S-6 | C ₉ H ₁₉ | 3 | CH ₂ CH ₂ O | Na |
| S-7 | t-C ₈ H ₁₇ | 3 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | Na |
| S-8 | C ₉ H ₁₉ | 3 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | K |
| S-9 | t-C ₈ H ₁₇ | 10 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | Na |
| S-10 | C ₉ H ₁₉ | 16 | CH ₂ O | K |

[0043]

[化9]

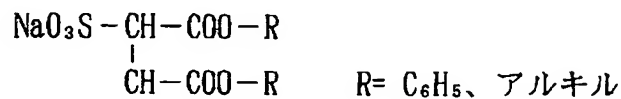
27
(S-11)



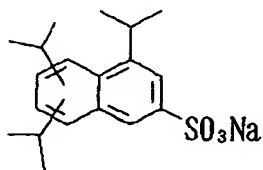
(S-12)



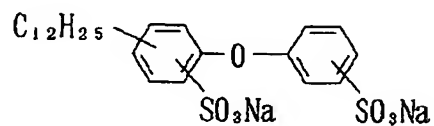
(S-13)



(S-14)



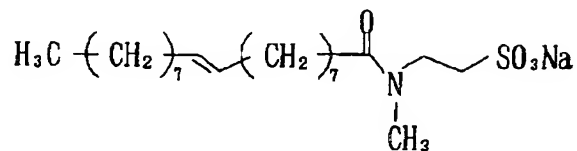
(S-15)

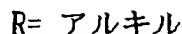
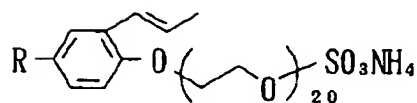
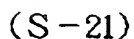
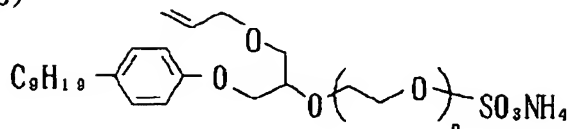
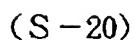
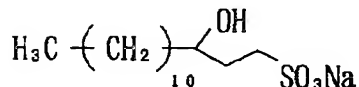
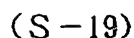
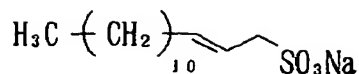


(S-16)



(S-17)





【００４５】これらのスルホン酸誘導体を色素の吸着溶液に色素とともに添加して用いる場合は、添加量が色素のモル当量に対して１当量から１０００当量の範囲が好ましく、１０から１００当量の範囲がさらに好ましい。また、スルホン酸誘導体を色素とともに半導体粒子上に吸着させて用いる場合は、吸着量が色素の単位表面積当たりの吸着モル当量に対して０．１当量から１００当量の範囲が好ましい。

【0046】色素の全吸着量は、導電性支持体の単位表面積（ 1 m^2 ）当たり0.01～100mmolが好ましい。また色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子1g当たり0.01～1mmolの範囲であるのが好ましい。

【0047】本発明のスルホン酸誘導体に加えて、色素間の相互作用を低減する目的で、無色の化合物を半導体微粒子に共吸着させてもよい。この目的で有効な化合物としてはカルボキシル基を有するステロイド化合物（例えばケノデオキシコール酸）等が挙げられる。

【0048】余分な色素の除去を促進する目的で、色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-*t*-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いてもよいし、有機溶媒に溶解して用いてもよい。

【0049】(C)電荷移動層

電荷移動層は色素の酸化体に電子を補充する機能を有する電荷輸送材料を含有する層である。本発明で用いることのできる代表的な電荷輸送材料の例としては、イオン輸送材料として、酸化還元対のイオンが溶解した溶液（電解液）、酸化還元対の溶液をポリマーマトリクスのゲルに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対イオンを含有する熔融塩電解質、さらには固体電解質が挙げられる。また、イオンがかかわる電荷輸送材料のほかに、固体中のキャリア移動が電気伝導にかかわる材料として、電子輸送材料や正孔（ホール）輸送材料、を用いることもできる。これらは、併用することができる。

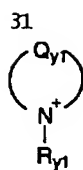
【0050】(1) 熔融塩電解質

溶融塩電解質は、光電変換効率と耐久性の両立という観点から好ましい。本発明の光電変換素子に溶融塩電解質を用いる場合は、例えばWO95/18456号、特開平8-259543号、電気化学、第65巻、11号、923頁（1997年）等に記載されているビリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等の既知のヨウ素塩を用いることができる。

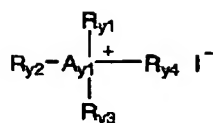
【0051】好ましく用いることのできる溶融塩としては、下記一般式 (Y-a)、(Y-b)及び (Y-c)のいずれかにより表されるものが挙げられる。

[0 0 5 2]

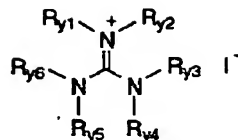
741 1 1 1



(Y-a)



(Y-b)



(Y-c)

【0053】一般式(Y-a)中、 Q_{v1} は窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表す。 Q_{v1} は炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる1種以上の原子により構成されるのが好ましい。

【0054】 Q_{v1} により形成される5員環は、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環又はトリアゾール環であるのが好ましく、オキサゾール環、チアゾール環又はイミダゾール環であるのがより好ましく、オキサゾール環又はイミダゾール環であるのが特に好ましい。 Q_{v1} により形成される6員環は、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環又はトリアジン環であるのが好ましく、ピリジン環であるのがより好ましい。

【0055】一般式(Y-b)中、 A_{v1} は窒素原子又はリン原子を表す。

【0056】一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)中の $\text{R}_{v1} \sim \text{R}_{v6}$ はそれぞれ独立に置換又は無置換のアルキル基(好ましくは炭素原子数1~24、直鎖状であっても分岐状であっても、また環状であってもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、 γ -オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、或いは置換又は無置換のアルケニル基(好ましくは炭素原子数2~24、直鎖状であっても分岐状であってもよく、例えばビニル基、アリル基等)を表し、より好ましくは炭素原子数2~18のアルキル基又は炭素原子数2~18のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素原子数2~6のアルキル基である。

【0057】また、一般式(Y-b)中の $\text{R}_{v1} \sim \text{R}_{v4}$ のうち2つ以上が互いに連結して A_{v1} を含む非芳香族環を形成してもよく、一般式(Y-c)中の $\text{R}_{v1} \sim \text{R}_{v6}$ のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0058】一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)中の Q_{v1} 及び $\text{R}_{v1} \sim \text{R}_{v6}$ は置換基を有していてもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I等)、シアノ基、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基等)、アリーロキシ基(フェノキシ基等)、アルキルチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(エトキシカルボニル基等)、炭酸エステル基(エトキシカルボニルオキシ基等)、アシル基(アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、スルホ

ニル基(メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシルオキシ基(アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等)、ホスホニル基(ジエチルホスホニル基等)、アミド基(アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基(N,N-ジメチルカルバモイル基等)、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、アリール基(フェニル基、トルイル基等)、複素環基(ピリジル基、イミダゾリル基、フラニル基等)、アルケニル基(ビニル基、1-プロペニル基等)等が挙げられる。

【0059】一般式(Y-a)、(Y-b)又は(Y-c)により表される化合物は、 Q_{v1} 又は $\text{R}_{v1} \sim \text{R}_{v6}$ を介して多量体を形成してもよい。

【0060】これらの溶融塩は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよく、また、ヨウ素アニオンを他のアニオンで置き換えた溶融塩と併用することもできる。ヨウ素アニオンと置き換えるアニオンとしては、ハロゲン化物イオン(Cl^- 、 Br^- 等)、 NCS^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3COO^- 、 Ph_4B^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 等が好ましい例として挙げられ、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 又は BF_4^- であるのがより好ましい。また、LiIなど他のヨウ素塩を添加することもできる。

【0061】本発明で好ましく用いられる溶融塩の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるわけではない。

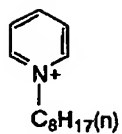
【0062】

【化12】

33

34

(Y1)

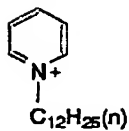
 X^-

- Y1-1 $\text{X}=\text{I}$
 Y1-2 $\text{X}=\text{BF}_4$
 Y1-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$
 Y1-4 $\text{X}=\text{PF}_6$

[0 0 6 3]

[化 1 3]

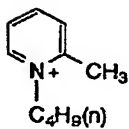
(Y2)

 X^-

- Y2-1 $\text{X}=\text{I}$
 Y2-2 $\text{X}=\text{BF}_4$
 Y2-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$
 Y2-4 $\text{X}=\text{PF}_6$

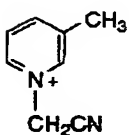
10

(Y3)

 X^-

- Y3-1 $\text{X}=\text{I}$
 Y3-2 $\text{X}=\text{BF}_4$
 Y3-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

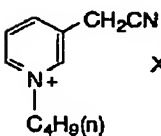
(Y4)

 X^-

- Y4-1 $\text{X}=\text{I}$
 Y4-2 $\text{X}=\text{BF}_4$
 Y4-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

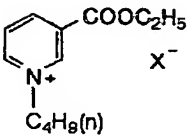
20

(Y5)

 X^-

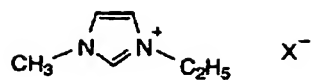
- Y5-1 $\text{X}=\text{I}$
 Y5-2 $\text{X}=\text{BF}_4$
 Y5-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

(Y6)

 X^-

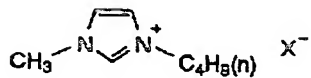
- Y6-1 $\text{X}=\text{I}$
 Y6-2 $\text{X}=\text{BF}_4$
 Y6-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

30

35
(Y7)

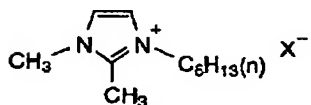
Y7-1 X=I
Y7-2 X=BF₄
Y7-3 X=N(SO₂CF₃)₂
Y7-4 X=Br

(Y8)



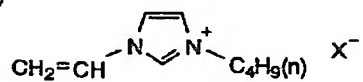
Y8-1 X=I
Y8-2 X=BF₄
Y8-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y9)



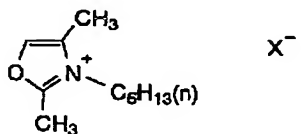
Y9-1 X=I
Y9-2 X=BF₄
Y9-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y10)



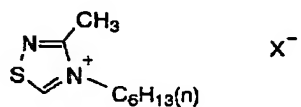
Y10-1 X=I
Y10-2 X=BF₄
Y10-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y11)



Y11-1 X=I
Y11-2 X=BF₄
Y11-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y12)



Y12-1 X=I
Y12-2 X=BF₄
Y12-3 X=N(SO₂CF₃)₂

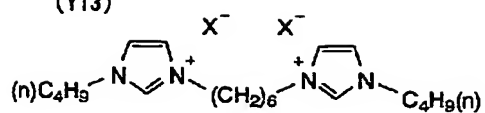
[0064]

[化14]

37

38

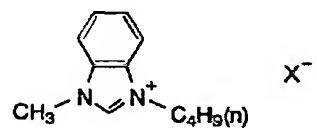
(Y13)



Y13-1 X=I

Y13-2 X=BF₄Y13-3 X=N(SO₂CF₃)₂

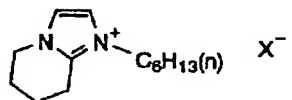
(Y14)



Y14-1 X=I

Y14-2 X=BF₄Y14-3 X=N(SO₂CF₃)₂

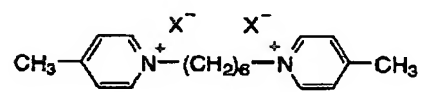
(Y15)



Y15-1 X=I

Y15-2 X=BF₄Y15-3 X=N(SO₂CF₃)₂

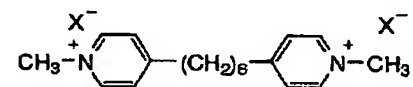
(Y16)



Y16-1 X=I

Y16-2 X=BF₄Y16-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y17)



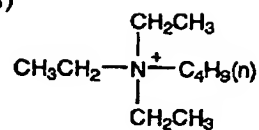
Y17-1 X=I

Y17-2 X=BF₄Y17-3 X=N(SO₂CF₃)₂

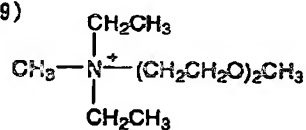
[0065]

【化15】

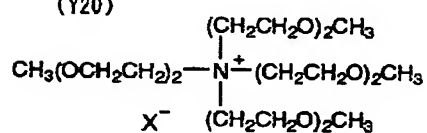
(Y18)

 X^- Y18-1 $\text{X}=\text{I}$ Y18-2 $\text{X}=\text{BF}_4$ Y18-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ Y18-4 $\text{X}=\text{PF}_6$

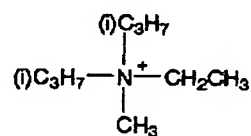
(Y19)

 X^- Y19-1 $\text{X}=\text{I}$ Y19-2 $\text{X}=\text{BF}_4$ Y19-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

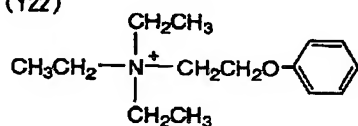
(Y20)

Y20-1 $\text{X}=\text{I}$ Y20-2 $\text{X}=\text{BF}_4$ Y20-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

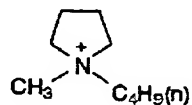
(Y21)

 X^- Y21-1 $\text{X}=\text{I}$ Y21-2 $\text{X}=\text{BF}_4$ Y21-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

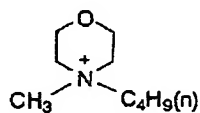
(Y22)

 X^- Y22-1 $\text{X}=\text{I}$ Y22-2 $\text{X}=\text{BF}_4$ Y22-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

(Y23)

 X^- Y23-1 $\text{X}=\text{I}$ Y23-2 $\text{X}=\text{BF}_4$ Y23-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

(Y24)

 X^- Y24-1 $\text{X}=\text{I}$ Y24-2 $\text{X}=\text{BF}_4$ Y24-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

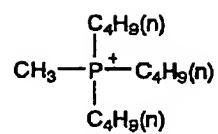
[0066]

[化16]

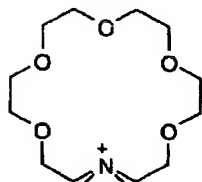
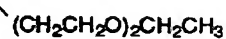
41

42

(Y25)

 X^- Y25-1 $\text{X}=\text{I}$ Y25-2 $\text{X}=\text{BF}_4$ Y25-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

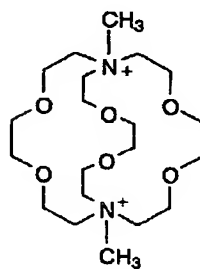
(Y26)

Y26-1 $\text{X}=\text{I}$ Y26-2 $\text{X}=\text{BF}_4$ Y26-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ X^- 

(Y27)

 X^- Y27-1 $\text{X}=\text{I}$ Y27-2 $\text{X}=\text{BF}_4$ Y27-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

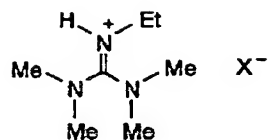
(Y28)

 X^- Y28-1 $\text{X}=\text{I}$ Y28-2 $\text{X}=\text{BF}_4$ Y28-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ X^-

43

44

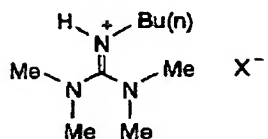
(Y29)



Y29-1 X=I

Y29-2 X=N(SO₂CF₃)₂Y29-3 X=BF₄Y29-4 X=PF₆

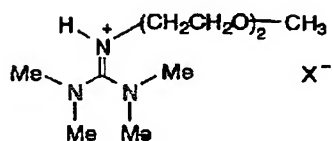
(Y30)



Y30-1 X=I

Y30-2 X=N(SO₂CF₃)₂Y30-3 X=BF₄Y30-4 X=CF₃SO₃

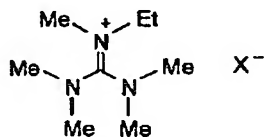
(Y31)



Y31-1 X=I

Y31-2 X=N(SO₂CF₃)₂Y31-3 X=BF₄

(Y32)



Y32-1 X=I

Y32-2 X=N(SO₂CF₃)₂Y32-3 X=BF₄

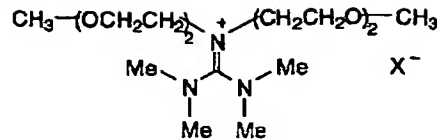
[0068]

[化18]

45

46

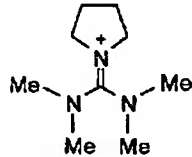
(Y33)



Y33-1 X=I

Y33-2 X=N(SO₂CF₃)₂Y33-3 X=BF₄

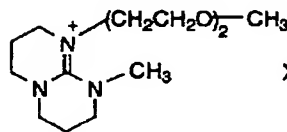
(Y34)



Y34-1 X=I

Y34-2 X=N(SO₂CF₃)₂Y34-3 X=BF₄

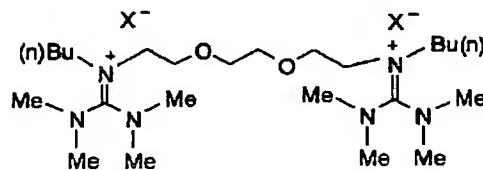
(Y35)



Y35-1 X=I

Y35-2 X=N(SO₂CF₃)₂Y35-3 X=BF₄

(Y36)



Y36-1 X=I

Y36-2 X=N(SO₂CF₃)₂Y36-3 X=BF₄

【0069】上記熔融塩電解質には、溶媒を用いない方が好ましい。後述する溶媒を添加しても構わないが、溶融塩の含有量は電解質組成物全体に対して50質量%以上であるのが好ましい。また、塩のうち、50質量%以上がヨウ素塩であることが好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。

【0070】電解質組成物にヨウ素を添加するのが好ましく、この場合、ヨウ素の含有量は、電解質組成物全体に対して0.1～20質量%であるのが好ましく、0.5～5質量%であるのがより好ましい。

【0071】(2) 電解液

電荷移動層に電解液を使用する場合、電解液は電解質、溶媒、および添加物から構成されることが好ましい。本発明の電解質はI₂とヨウ化物の組み合わせ(ヨウ化物としてはLiI、NaI、KI、CsI、CaI₂などの金属ヨウ化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムヨウダイド、ビリジニウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩など)、Br₂と臭化物の組み合わせ(臭化物としてはLiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr₂などの金属臭化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ビリジニウムブロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭素塩など)のほか、フェロシアン酸塩-フ

ェリシアン酸塩やフェロセナーフェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ピオロゲン色素、ヒドロキノン-キノンなどを用いることができる。この中でもI₂とLiIやビリジニウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩を組み合わせた電解質が本発明では好ましい。上述した電解質は混合して用いてもよい。

【0072】好ましい電解質濃度は0.1M以上15M以下であり、さらに好ましくは0.2M以上10M以下である。また、電解質にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01M以上0.5M以下である。

【0073】本発明で電解質に使用する溶媒は、粘度が低くイオン易動度を向上したり、もしくは誘電率が高く有効キャリア濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエー

テルなどの鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、ジメチルスルフォキシド、スルフォランなど非プロトン極性物質、水などを用いることができる。

【0074】また、本発明では、J. Am. Ceram. Soc., 80 (12)3157-3171(1997)に記載されているようなtert-ブチルピリジンや、2-ピコリン、2,6-ピリジン等の塩基性化合物を添加することもできる。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05M以上2M以下である。

【0075】(3) 正孔輸送材料

本発明では、電解質の代わりに有機または無機あるいはこの両者を組み合わせた正孔輸送材料を使用することができる。

【0076】(a) 有機正孔輸送材料

本発明に適用可能な有機正孔輸送材料としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メトキシフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(J. Hagen et al., Synthetic Metal 89(1997)215-220)、2, 2', 7, 7'-テトラキス(N, N'-ジ-p-メトキシフェニルアミン) 9, 9'-スピロビフルオレン(Nature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585およびWO97/10617)、1, 1'-ビス{4-(ジ-p-トリルアミノ)フェニル}シクロヘキサンの3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4, 4'-ビス[(N-1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4, 923, 774号、特開平4-308688号公報)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4, 764, 625号)、 α , α , α' , α' -テトラメチル- α , α' -ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-p-キシレン(特開平3-269084号公報)、p-フェニレンジアミン誘導体、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ヒレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン

(特開平4-290851号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジビリルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N, N, N'-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号)等に表示される芳香族アミン類を好ましく用いることができる。また、 α -オクチルチオフェンおよび α , ω -ジヘキシル- α -オクチルチオフェン(Adv. Mater. 1997, 9, NO. 7, p557)、ヘキサドデシルドデシチオフェン(Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, No. 3, p303-307)、2, 8-ジヘキシルアンスラ[2, 3-b:6, 7-b']ジチオフェン(JACS, Vol. 120, NO. 4, 1998, p664-672)等のオリゴチオフェン化合物、ポリピロール(K. Murakoshi et al., Chem. Lett. 1997, p471)、Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers Vol. 1, 2, 3, 4(NALWA 著、WILEY 出版)に記載されているポリアセチレンおよびその誘導体、ポリ(p-フェニレン)およびその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)およびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリトルイジンおよびその誘導体等の導電性高分子を好ましく使用することができる。正孔(ホール)輸送材料にはNature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585に記載されているようにドーパントレベルをコントロールするためにトリス(4-ブロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネートのようなカチオンラジカルを含有する化合物を添加したり、酸化物半導体表面のポテンシャル制御(空間電荷層の補償)を行うためにLi[(CF₃SO₂)₂N]のような塩を添加しても構わない。

【0077】(b) 無機正孔輸送材料

無機正孔輸送材料としては、p型無機化合物半導体を用いることができる。p型無機化合物半導体のバンドギャップは色素吸収を妨げないため大きいことが好ましい。p型無機化合物半導体のバンドギャップは、2eV以上であることが好ましく、さらに2.5eV以上であることが好ましい。また、p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルは色素ホールを還元するためには、色素吸着電極のイオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。本発明の光電変換素子に使用する色素によって電荷移動層に使用するp型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルの好ましい範囲は異なってくるが、一般に4.5eV以上5.5eV以下であることが好ましく、さらに4.7eV以上5.3eV以下であることが好ましい。本発明に好ましく使用されるp型無機化合物半導体は一価の銅を含む化合物半導体であり、一価の銅を含む化合物半導体としてはCuI, CuSCN, CuInSe₂, Cu(In, Ga)Se₂, CuGaSe₂, Cu₂O, Cu

S, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂ 11 などが挙げられる。この中でも CuI および CuSCN が好ましく、CuI が最も好ましい。銅を含む化合物以外に用いることができる p 型無機化合物半導体としては、GaP、NiO、CoO、FeO、Bi₂O₃、MoO₃、Cr₂O₃ 等を挙げることができる。また、本発明の p 型無機化合物半導体を含有する電荷移動層の好ましいホール移動度は $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以上 $10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以下であり、さらに好ましくは $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以上 $10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以下である。さらに、本発明の電荷移動層の好ましい導電率は 10^{-5} S/cm 以上 10^2 S/cm 以下であり、さらに好ましくは 10^{-6} S/cm 以上 10 S/cm 以下である。

【0078】(d)対極

対極は、光電変換素子の正極として作用するものである。対極は前記の導電性支持体と同様に、導電性材料自身からなる単層構造でもよいし、導電層と支持基板から構成されていてもよい。対極導電層に用いる導電材としては、金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、または導電性金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーパしたものと等）が挙げられる。この中でも白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウムを対極層として好ましく使用することができる。対極の好ましい支持基板の例は、ガラスまたはプラスチックであり、これに上記の導電剤を塗布または蒸着して用いる。対極導電層の厚さは特に制限されないが、 $3 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。対極導電層が金属製である場合は、その厚さは好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $5 \text{ nm} \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲である。対極層の表面抵抗は低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては $80 \Omega/\square$ 以下であり、さらに好ましくは $20 \Omega/\square$ 以下である。

【0079】導電性支持体と対極のいずれか一方または両方から光を照射してよいので、感光層に光が到達するためには、導電性支持体と対極の少なくとも一方が実質的に透明であれば良い。発電効率の向上の観点からは、導電性支持体を透明にして、光を導電性支持体側から入射させるのが好ましい。この場合対極は光を反射する性質を有するのが好ましい。このような対極としては、金属または導電性の酸化物を蒸着したガラスまたはプラスチック、あるいは金属薄膜を使用できる。

【0080】(e)その他の層

特に、電荷移動層に正孔輸送材料を用いる場合、対極と導電性支持体の短絡を防止するため、予め導電性支持体と感光層の間に緻密な半導体の薄膜層を下塗り層として塗設しておくことが好ましい。下塗り層として好ましいのは TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 ZnO 、 Nb_2O_5 であり、さらに好ましくは TiO_2 である。下塗り層は、例えば *Electrochim. Acta* 40, 643-652(1995)に記載されているスプレーパイロリシス法により塗設することかできる。下塗り層の好ましい膜厚は $5 \sim 1000 \text{ nm}$ 以下であり、 $10 \sim 50$

0 nm がさらに好ましい。

【0081】また、電極として作用する導電性支持体および対極の一方または両方に、保護層、反射防止層等の機能性層を設けても良い。このような機能性層を多層に形成する場合、同時多層塗布法や逐次塗布法を利用できるが、生産性の観点からは同時多層塗布法が好ましい。同時多層塗布法では、生産性および塗膜の均一性を考えた場合、スライドホッパー法やエクストルージョン法が適している。これらの機能性層の形成には、その材質に応じて蒸着法や貼り付け法等を用いることができる。

【0082】(f)光電変換素子の内部構造の具体例

上述のように、光電変換素子の内部構造は目的に合わせ様々な形態が可能である。大きく2つに分ければ、両面から光の入射が可能な構造と、片面からのみ可能な構造が可能である。図2～図9に本発明に好ましく適用できる光電変換素子の内部構造を例示する。

【0083】図2は、透明導電層10aと透明対極導電層40aとの間に、感光層20と、電荷移動層30とを介在させたものであり、両面から光が入射する構造となっている。図3は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、さらに透明導電層10aを設け、下塗り層60、感光層20、電荷移動層30および対極導電層40をこの順で設け、さらに支持基板50を配置したものであり、導電層側から光が入射する構造となっている。図4は、支持基板50上にさらに導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30と透明対極導電層40aとを設け、一部に金属リード11を設けた透明基板50aを、金属リード11側を内側に配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図5は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、さらに透明導電層10aを設けたもの1組の間に下塗り層60と感光層20と電荷移動層30とを介在させたものであり、両面から光が入射する構造である。図6は、透明基板50a上に透明導電層10a、感光層20、電荷移動層30および対極導電層40を設け、この上に支持基板50を配置したものであり導電層側から光が入射する構造である。図7は、支持基板50上に導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30および透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図8は、透明基板50a上に透明導電層10aを有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30および透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、両面から光が入射する構造となっている。図9は、支持基板50上に導電層10を設け、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに固体の電荷移動層30を設け、この上に一部対極導電層40または金属リード11を有するものであり、対極側から光が入射する構造となっている。

【0084】〔2〕光電池

本発明の光電池は、上記光電変換素子に外部回路で仕事

をさせるようにしたものである。光電池は構成物の劣化や内容物の揮散を防止するために、側面をポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。導電性支持体および対極にリードを介して接続される外部回路自体は公知のもので良い。本発明の光電変換素子をいわゆる太陽電池に適用する場合、そのセル内部の構造は基本的に上述した光電変換素子の構造と同じであり、モジュール構造については既存の技術を応用することができる。

【0085】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

1. 透明導電性支持体（光アノード用）の作製

厚さ1.9mmの無アルカリガラスの基板に、CVD法によってフッ素ドーブ型の二酸化スズを全面に均一にコーティングし、厚さ600nm、面抵抗約15Ω/□、光透過率（500nm）が85%の導電性二酸化スズ膜を片面に被覆した透明導電性支持体を形成した。

【0086】2. 二酸化チタン粒子含有塗布液の調製

C. J. BarbeららのJ. Am. Ceramic Soc. 80巻、p3157の論文に記載の製造方法に従い、チタン原料にチタニウムテトライソプロポキシドを用い、オートクレーブ中での重合反応の温度を230℃に設定して二酸化チタン濃度11重量%の二酸化チタン分散物を合成した。得られた二酸化チタン粒子の一次粒子の平均サイズは約10nmであった。この分散物に二酸化チタンに対し30重量%のポリエチレングリコール（平均分子量20,000、和光純薬製）を添加し、混練して粘性の塗布用エマルジョンを得た。

【0087】3. 二酸化チタン半導体微粒子層の作製

上記1で作製した透明導電性基板の導電面側にこの塗布液をドクターブレード法で100μmの厚みで塗布し、25℃で60分間乾燥した後、電気炉で500℃にて30分間焼成して二酸化チタン層を被覆した。二酸化チタンの被覆量は10g/m²であり、膜厚は8μmであった。

【0088】4. 色素吸着溶液の調製

色素として、前述具体例のRu錯体色素（R-11）を、乾燥したアセトニトリル：t-ブタノール（1：1）の混合溶媒に濃度3×10⁻⁴モル/リットルに溶解し、この色素溶液に有機スルホン酸誘導体として前述具体例のペースト状のS-11（n=3）を0.025モル/リットルの濃度となるように添加し、溶解して色素吸着用溶液を調製した。

【0089】5. 色素の吸着

二酸化チタン微粒子層を塗設した半導体電極を、上記で調製した吸着用色素溶液に浸漬して、攪拌下40℃で3時間放置した。このようにして色素を染着させたのち、

電極をエタノールで洗浄し、乾燥させ、色素増感電極を作製した。色素の吸着量は、二酸化チタンの塗布面積1m²あたりおよそ1.2×10⁻³モルであった。また、この電極の光吸収の長波長の末端はおよそ800nmであった。

【0090】また、R-11に代えて、長波長に吸収を持つRu錯体R-10（ブラック色素）を用いた以外は、上記1）と同様にして色素吸着を行い、色素増感電極を作製した。この電極の吸収の長波長末端は900nmであった。さらに、これらの錯体色素と併用して添加する有機スルホン酸の種類を、S-11（n=3）から表1に示す各種化合物に変えて効果を比較した。

【0091】6. 光電気化学電池の作製

色素増感TiO₂電極のTiO₂層を直径8mmの円形の層を残して周囲を掻き落とし、面積約0.5cm²の受光層を成形したのち、この電極と対極の白金蒸着ガラス基板を、熱圧着性のポリエチレンフィルム製のフレーム型スペーサー（厚さ20μm）を挿入して重ね合わせ、スペーサー部分を120℃に加熱し両基板を圧着した。さらにセルのエッジ部をエポキシ樹脂接着剤でシールした。対極の基板のコーナー部にあらかじめ設けた電解質注液用の小孔を通して、電解質としてY7-2/Y8-1/ヨウ素=15:35:1（重量比）の組成から成る室温溶融塩を基板の小孔から毛細管現象を利用して電極間の空間にしみこませた。以上のセル組立て工程と、電解質注入の工程をすべて上記の露点-60℃の乾燥空気中で実施した。溶融塩の注入後、真空中でセルを数時間吸引し多孔質電極および溶融塩を含めたセル内部の脱気を行い、最終的に小孔を低融点ガラスで封じた。このようにして、波長特性の異なる本発明の色素増感半導体湿式光電池を表1のような色素と添加剤（スルホン酸誘導体）の組合せで作製した。また、比較用として、色素吸着に添加剤（スルホン酸誘導体）を用いない電池を組み立てた。

【0092】7. 光電変換効率の測定

500Wのキセノンランプ（ウシオ電気）に太陽光シミュレーション用補正フィルター（Oriental社製AM1.5direct）を装着し、電池への入射光強度が100mW/cm²に調整された模擬太陽光を照射した。作製した光電気化学電池の電気出力を電流電圧測定装置（ケースレー製ソースメジャーユニット238型）に入力し、電流-電圧特性を測定した。これにより求められた光電気化学電池の開放電圧（V_{oc}）、短絡電流密度（J_{sc}）、変換効率（η）を一括して表1に記載した。

【0093】

【表1】

| 電池番号 | 増感色素 | 吸着添加剤 | 短絡光電流 Jsc(mA/cm ²) | 開放電圧 Voc(V) | 光エネルギー変換 効率(%) |
|---------------|------|--------------|-----------------------------------|----------------|-------------------|
| セルR1 (比較用) | R-1 | なし | 12.0 | 0.62 | 5.2 |
| セルR2 (比較用) | R-10 | なし | 9.5 | 0.56 | 3.7 |
| セル1 | R-1 | S-11(n=3) | 12.1 | 0.67 | 6.1 |
| セル2 | R-1 | S-11(n=5) | 12.2 | 0.66 | 6.0 |
| セル3 | R-1 | S-20(n=3) | 12.0 | 0.66 | 5.9 |
| セル4 | R-1 | S-21(R=オクチル) | 12.1 | 0.65 | 5.9 |
| セル5 | R-1 | S-15 | 12.0 | 0.65 | 5.8 |
| セル6 | R-1 | S-12(n=10) | 11.9 | 0.64 | 5.7 |
| セル7 | R-10 | S-11(n=3) | 11.5 | 0.60 | 4.8 |
| セル8 | R-10 | S-11(n=5) | 11.3 | 0.60 | 4.7 |
| セル9 | R-10 | S-20(n=3) | 10.8 | 0.59 | 4.5 |
| セル10 | R-10 | S-21(R=オクチル) | 10.5 | 0.59 | 4.3 |
| セル11 | R-10 | S-15 | 10.7 | 0.60 | 4.5 |
| セル12 | R-10 | S-12(n=10) | 9.7 | 0.58 | 3.9 |

【0094】上記実施例の結果から、本発明の方法に従って作られる太陽電池が、出力電圧(Voc)を高く維持し高いエネルギー変換効率を与える点でより優れた性能をもつことがわかる。

【0095】

【発明の効果】本発明によって、出力電圧が高くエネルギー変換効率に優れた色素増感光電変換素子および光電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図2】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図3】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図4】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図5】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図6】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図7】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

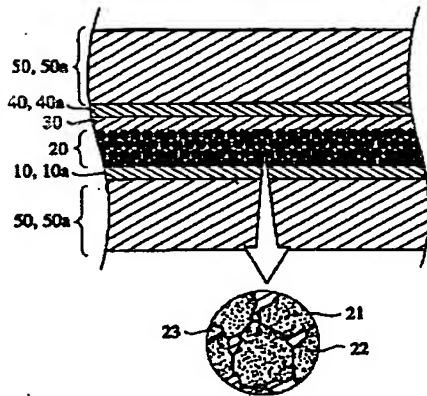
【図8】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図9】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

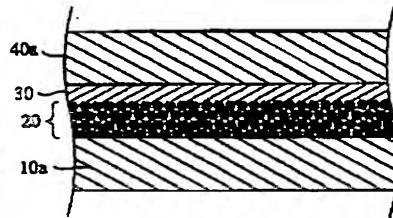
【符号の説明】

- 30 10・・・導電層
- 10a・・・透明導電層
- 11・・・金属リード
- 20・・・感光層
- 21・・・半導体微粒子
- 22・・・色素
- 23・・・電荷輸送材料
- 30・・・電荷移動層
- 40・・・対極導電層
- 40a・・・透明対極導電層
- 40 50・・・基板
- 50a・・・透明基板
- 60・・・下塗り層

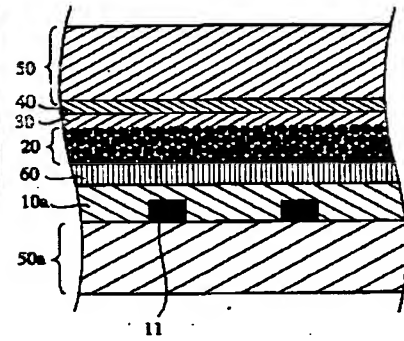
【図1】



【図2】

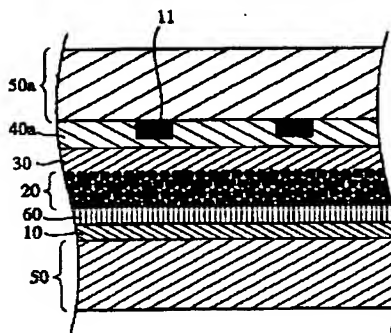


【図3】

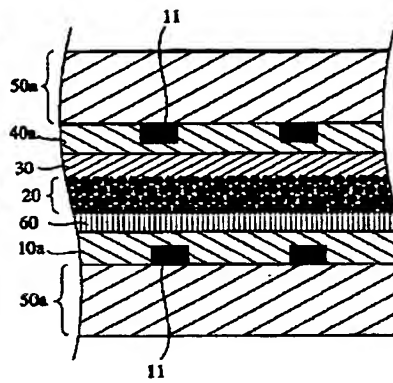


【図6】

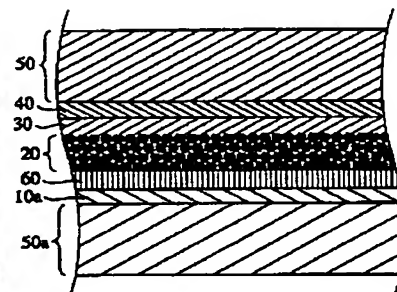
【図4】



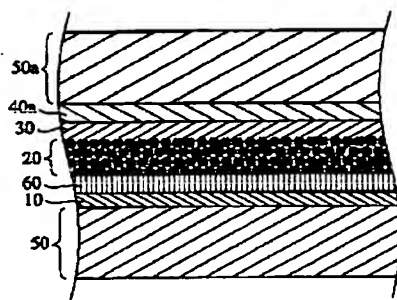
【図5】



【図9】



【図7】



【図8】

